

STUDI REAKSI KONDENSASI-HIDROGENASI ANTARA FURFURAL DAN ASETON MENGGUNAKAN KATALIS CAMPURAN MgO DAN Ni/ γ -Al₂O₃

Hidayatul Mustafidah, Siti Mariyah Ulfa*, Elvina Dhiaul Iftitah.

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: ulfa.ms@ub.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aktivitas katalis campuran MgO dan Ni/ γ -Al₂O₃ pada reaksi kondensasi-hidrogenasi antara furfural dan aseton. Katalis Ni/ γ -Al₂O₃ dibuat secara impregnasi basah dengan mencampurkan Ni(NO₃)₂·6H₂O dan γ -Al₂O₃ dalam metanol. Kemudian dikalsinasi dan direduksi pada suhu 500°C. Karakterisasi katalis dilakukan dengan metode difraksi sinar-X dan fluoresensi sinar-X. Reaksi dilakukan dengan perbandingan mol furfural dan aseton (1:1) menggunakan *autoclave oil batch reactor*. Reaksi kondensasi menggunakan pelarut air pada suhu 100°C, 6 jam menunjukkan terbentuknya produk kondensasi. Produk kondensasi (4-furanyl-3 butena-2-on dan 1,5-difuranyl-1,4-pentadiena-3-on), selanjutnya dilakukan reaksi hidrogenasi menggunakan pelarut isopropanol pada suhu 120°C, 7 jam pada atmosfer H₂. Hasil identifikasi menggunakan FT-IR tidak menunjukkan terbentuknya produk hidrogenasi.

Kata kunci : *furfural, hidrogenasi, kondensasi, MgO, Ni/ γ -Al₂O₃.*

ABSTRACT

The purpose of this research is to know about catalytic activity of mixed catalyst MgO and Ni/ γ -Al₂O₃ in aldol condensation-hydrogenation between furfural and acetone. Ni/ γ -Al₂O₃ prepared by wet impregnation method, mixed Ni(NO₃)₂·6H₂O and γ -Al₂O₃ in methanol. The catalyst calcinated and reduced at 500°C. Characterization of catalyst conducted by X-Ray Diffraction and X-ray fluorescence. The reaction was performed by reacting furfural and acetone in 1:1 mol ratio using autoclave oil batch reactor. The condensation using water as solvent at 100°C for 6 hours showed the formation of condensation product (4-furanyl-3 butena-2-one and 1,5-difuranyl-1,4-pentadiena-3-one). Further hydrogenation reaction is carried out in the presence of isopropanol at 120°C for 7 hours in H₂. After reaction, the crude mixture identified using FT-IR. Unfortunately, the characteristic of hydrogenation products did not appear.

Keywords : *furfural, hydrogenation, condensation, MgO, Ni/ γ -Al₂O₃.*

PENDAHULUAN

Furfural dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan bioenergi dengan cara memperpanjang rantai karbon untuk meningkatkan densitas energinya [1]. Proses kondensasi dan hidrogenasi furfural dengan reaksi katalisis asam/basa merupakan tahapan reaksi untuk merubah furfural menjadi bahan bakar [2]. Pada umumnya, reaksi kondensasi aldol menggunakan katalis basa homogen seperti sodium dan kalsium hidroksida [3]. Namun, penggunaan katalis homogen memiliki kekurangan yaitu tidak dapat digunakan kembali dan pemisahan yang sulit antara produk dengan katalis [4]. Sehingga beberapa penelitian telah menggunakan katalis heterogen dalam beberapa reaksi yang dilakukan.

Magnesium Oksida (MgO) merupakan oksida yang sangat basa ($pK_a = 26$) yang dapat mengkatalis reaksi kondensasi aldol [5]. Pada penelitian yang dilakukan oleh Sadaba (2011), reaksi kondensasi aldol dilakukan menggunakan katalis oksida Mg pada suhu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan nilai konversi produk kondensasi akan meningkat sebanding dengan waktu reaksi [1]. Sedangkan Nikel memiliki aktivitas katalitik yang tinggi, sebagai katalis pada reaksi hidrogenasi [2]. Katalis nikel sangat aktif untuk hidrogenasi senyawa aromatis, alkena dan senyawa karbonil. Penggunaan γ -Alumina telah banyak pula digunakan sebagai katalis dan pendukung katalis, karena selain memiliki luas permukaan yang besar ($150\text{--}300\text{ m}^2/\text{g}$) juga memiliki sisi aktif yang bersifat asam dan basa [6].

Pada penelitian ini dilakukan reaksi kondensasi antara furfural dan aseton dengan katalis campuran MgO dan Ni/ γ -Al₂O₃ yang kemudian dilanjutkan dengan reaksi hidrogenasi. Produk kondensasi dan hidrogenasi dikarakterisasi dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT), UV-Vis dan FT-IR.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan adalah magnesium oksida (MgO) teknis, nikel(II) nitrat heksahidrat (Ni(NO₃)₂·6H₂O) MERCK, γ -Al₂O₃ MERCK, kloroform MERCK, furfural (C₅H₄O₂) standar SIGMA-ALDRICH, Natrium sulfat anhidrat (Na₂SO₄) MERCK, aseton p.a. (C₃H₆O) MERCK, metanol (CH₃OH) MERCK, aqua demineralisasi (H₂O) HYDROBAT, diklorometana (CH₂Cl₂), n-hexana (C₆H₁₄) teknis, etil asetat (C₄H₈O₂) teknis, gas nitrogen standart, gas hidrogen UHP, dan isopropanol p.a MERCK. Alat yang digunakan adalah seperangkat alat gelas, pengaduk magnet, *rotary evaporator* IKA, oven, neraca analitik *Ohaus Precision Advanced*, tanur modifikasi, *Autoclave Oil Batch Reactor*, seperangkat alat uji kromatografi lapis tipis (KLT), jarum injeksi *One Med* 10 mL, Spektrofotometer UV-Visibel *double beam* Shimadzu 1601, FT-IR Shimadzu 8400S, *X-Ray Diffraction* (XRD) XPRET PROP Analytical, dan *X-ray fluorescence* (XRF) PANalytical minipal 4.

Prosedur

Preparasi dan karakterisasi katalis MgO dan Ni/ γ -Al₂O₃

Pembuatan katalis Ni/ γ -Al₂O₃ mengaju pada penelitian Xu (2013) [7], yaitu dengan menggunakan metode impregnasi basah. Sebanyak 9,9 gram Ni(NO₃)₂·6H₂O dilarutkan dalam 100 mL metanol, kemudian dimasukkan 8 gram γ -Al₂O₃, diaduk menggunakan pengaduk magnet pada suhu ruang (27°C) selama 24 jam. Setelah itu pelarut diuapkan dan katalis

dikeringkan pada suhu 90 °C. Katalis dikalsinasi dengan dialiri gas N₂ (30 mL/menit) pada suhu 500°C selama 2 jam dan direduksi pada 500°C selama 1,5 jam dengan dialiri gas H₂ (30 mL/menit) sehingga terbentuk katalis Ni/ γ -Al₂O₃. Karakterisasi katalis dilakukan dengan analisis *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *X-ray fluorescence* (XRF).

Uji aktivitas katalis pada reaksi kondensasi dan hidrogenasi

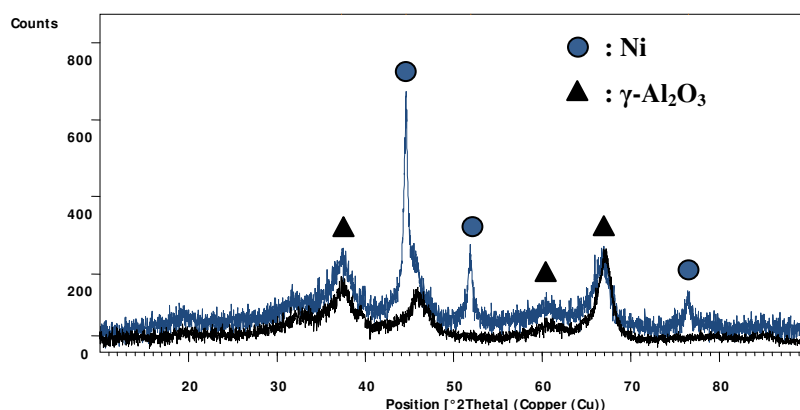
Sebelum dilakukan reaksi, dilakukan aktivasi katalis dengan mencampurkan 0,1 gram katalis MgO dan 0,1 gram katalis Ni/ γ -Al₂O₃ dalam reactor *autoclave* dengan cara dipanaskan pada suhu 120°C dengan dialiri gas nitrogen 1,5 bar selama 1 jam. Setelah proses aktivasi, dilakukan reaksi kondensasi aldol. Furfural dan aseton dengan perbandingan mol 1:9, yaitu 1 mL furfural (12,1 mmol; 1,16 g), dan 8 mL aseton (108,9 mmol; 6,32 g) dimasukkan dalam reactor *autoclave* yang telah berisi katalis. Reaktor dialiri gas N₂ dengan tekanan 3 bar dan disertai pengadukan menggunakan pengaduk magnetik hingga tercapai suhu 80°C. Reaksi kondensasi dilakukan selama 5 jam. Setelah itu, hasil reaksi dipekatkan menggunakan *rotary evaporator*. Untuk mengetahui pengaruh pelarut, reaksi kondensasi dilakukan dengan pelarut air dengan perbandingan mol furfural:aseton adalah 1:1. Selanjutnya produk yang dihasilkan, digunakan untuk reaksi hidrogenasi dengan menambahkan 5 mL isopropanol dan sistem pada reaktor dialiri gas H₂ 4 bar. Reaksi hidrogenasi dilakukan selama 7 jam dengan suhu 120°C dengan sistem *oil batch*. Sebelum dilakukan reaksi hidrogenasi dilakukan aktivasi katalis dengan menggunakan gas H₂ 2 bar selama 1 jam. Produk hasil kondensasi dan hidrogenasi diidentifikasi menggunakan KLT, spektrofotometri UV-Vis dan spektrofotometri FT-IR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi dan karakterisasi katalis

Pada hasil karakterisasi katalis Ni/ γ -Al₂O₃ menggunakan XRD ditunjukkan pada **Gambar 1** yang menunjukkan adanya logam Ni yang telah terimpregnasi dalam γ -Al₂O₃ dengan intensitas yang cukup tinggi dan tidak adanya nilai 2θ yang menunjukkan adanya NiO sehingga dapat dijelaskan bahwa secara keseluruhan NiO telah tereduksi menjadi Ni⁰.

Dari data pada **Tabel 1**, tidak adanya puncak pada 2θ pada 43° dan 63° menunjukkan bahwa NiO telah tereduksi keseluruhan menjadi Ni⁰. Intensitas 2θ Ni yang cukup tinggi pada difraktogram Ni/ γ -Al₂O₃ menunjukkan bahwa logam Ni telah terimpregnasi dengan baik pada pori γ -Al₂O₃. Hal tersebut didukung dari hasil karakterisasi katalis Ni/ γ -Al₂O₃ menggunakan XRF yang menunjukkan kadar Ni sebesar 70,08 %.



Gambar 1. Difraktogram katalis Ni/ γ -Al₂O₃ (biru) dan γ -Al₂O₃ (hitam)

Tabel 1. Nilai 2 θ Katalis Ni/ γ Al₂O₃

Spesi	Nilai 2 θ (°)	
	Penelitian	Teoritis
NiO	-	43; 63 ^(*)
Ni	44,57; 51,94; 76,52	44,7; 52; 76 ^(*)
γ -Al ₂ O ₃	37,26; 60,92; 66,96	37; 45,85; 60,02; 67,03 (JCPDS00-001-1235)**

^(*): penelitian oleh Li(2006) [8]; ^(**): penelitian Escobar (2013) [9]

Uji aktivitas katalis pada reaksi kondensasi furfural dan aseton

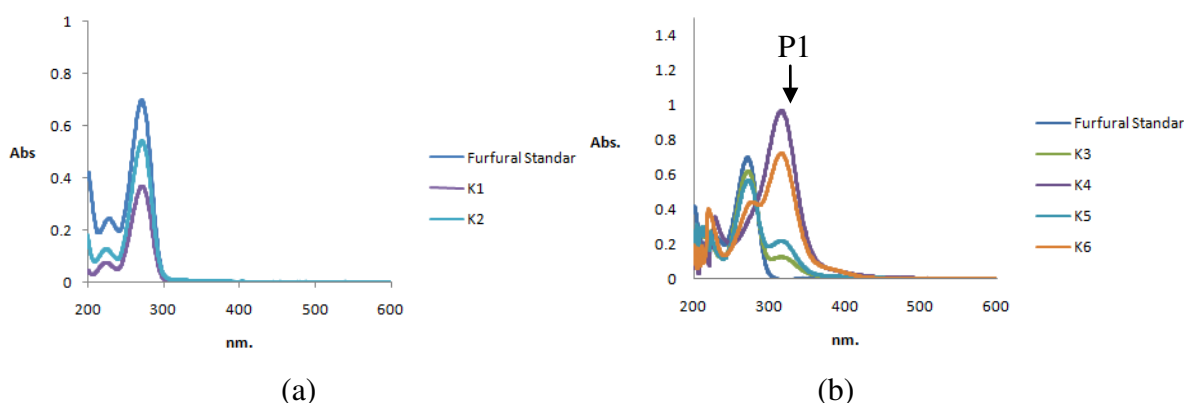
Perbandingan furfural dan aseton yang digunakan dalam reaksi kondensasi tanpa pelarut air adalah 1:9 (12,1 mmol : 108,9 mmol) dengan menggunakan katalis campuran MgO dan Ni/ γ -Al₂O₃ dan dilakukan peningkatan waktu reaksi yang diharapkan dapat memberikan aktivitas yang lebih baik. Dari data analisis KLT, keseluruhan hasil reaksi masih menunjukkan profil noda dan nilai R_f yang sama dengan furfural standar yaitu 0,275. Pada hasil analisis UV-Vis juga menunjukkan nilai λ_{\max} yang sama dengan furfural standar (FS) yaitu pada 271,50 nm seperti terlihat pada **Gambar 2** yang dijabarkan pada **Tabel 2**.

Reaksi selanjutnya dilakukan menggunakan katalis campuran MgO dan Ni/ γ -Al₂O₃ pada variasi waktu 5,6 dan 8 jam dengan suhu 100°C dengan menggunakan pelarut air. Pada sampel **K3**, **K4**, **K5**, dan **K6** menunjukkan profil spot noda yang jika dilihat dibawah lampu UV menunjukkan profil yang berbeda dengan furfural standar sehingga diindikasikan telah terjadi konversi furfural menjadi produk kondensasi.

Tabel 2.Data identifikasi hasil reaksi kondensasi (K) tanpa pelarut menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan KLT

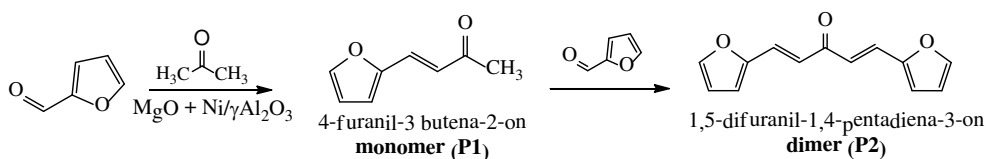
Sampel	Volume Air (mL)	Kondisi Reaksi		Analisa KLT Rf ^(*)	Analisa UV-Vis	
		Waktu (jam)	Suhu (°C)		λ max (nm)	A
FS [*]	-	-	-	0,275	271	0,697
K1	0	5	100	0,275	271,50	0,639
K2	0	8	100	0,275	271,50	0,368
K3	40	5	100	0,275	271,50	0,619
					316,00	0,124
K4	40	6	100	0,275	315,00	0,967
K5	40	8	100	0,275	272,50	0,565
					315,50	0,217
K6	20	6	100	0,275	278,00	0,439
					315,50	0,721

* FS : Furfural standar



Gambar 2.Spektra UV-Vis produk kondensasi (a)tanpa pelarut; (b)dengan pelarut air

Perkiraan terbentuknya produk, diperkuat dengan adanya hasil analisa UV-Vis. Ditunjukkan adanya pergeseran panjang gelombang maksimum yang semakin besar (batokromik) yaitu dari λ_{max} 270-272 nm ke λ_{max} 315-316 nm yang terjadi karena terbentuknya produk kondensasi (monomer **P1**) yang mengalami penambahan gugus kromofor. Reaksi kondensasi furfural dan aseton ditunjukkan pada **Gambar 3** dan spektra UV-Vis produk kondensasi dengan pelarut air ditunjukkan pada **Gambar 2**.

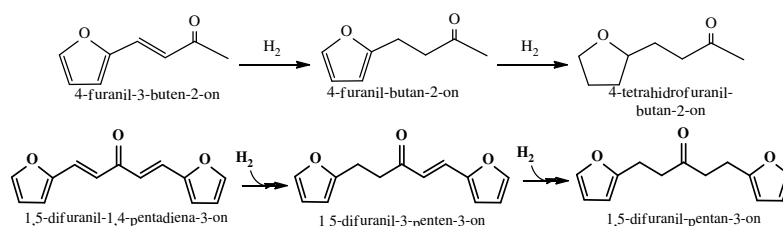


Gambar 3. Reaksi kondensasi aldol furfural dan aseton

Analisis lebih lanjut dilakukan dengan spektrofotometri FT-IR yang dilakukan pada sampel K6 yang dibandingkan dengan spektra dari furfural standar. Berdasarkan spektra yang didapatkan dari hasil FT-IR, diidentifikasi telah terbentuk produk kondensasi berupa produk monomer (P1) dan masih terdapat furfural sisa. Hal tersebut dapat dilihat dari serapan *fermi doublet* pada daerah 2916,17-2852,52 cm^{-1} . Intensitas yang lebih rendah dari serapan yang ditunjukkan pada furfural standar mampu menunjukkan adanya konversi furfural menjadi produk kondensasi yang diperkuat dengan munculnya puncak pada bilangan gelombang 1620,09 cm^{-1} yang diprediksikan sebagai gugus C=O keton terkonjugasi.

Uji aktivitas katalis pada reaksi hidrogenasi

Reaksi hidrogenasi dilakukan dengan *starting material* yang digunakan adalah produk kondensasi yaitu produk monomer (P1) dan produk dimer (P2). Terjadinya reaksi hidrogenasi akan menunjukkan adanya pemutusan ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal. Kemungkinan produk hidrogenasi dapat dilihat pada **Gambar 4**.



. **Gambar 4.** Kemungkinan produk hidrogenasi

Dari hasil data pada analisis KLT ditunjukkan adanya dua spot noda, namun pada analisis menggunakan UV-Vis puncak λ_{max} (nm) yang terbaca hanya pada 316,00 nm yang diindikasikan sebagai produk monomer dari kondensasi. Dari hasil spektra FT-IR, menunjukkan bahwa pada hasil reaksi belum menunjukkan produk hidrogenasi. Adanya *Fermi doublet* C-H aldehyd pada bilangan gelombang 2921,96-2860,24 cm^{-1} dan C=O ulur (aldehyd) terkonjugasi (1668,31 cm^{-1}) menunjukkan adanya furfural sisa yang belum terkonversi menjadi produk kondensasi maupun hidrogenasi. Sedangkan pada bilangan gelombang 1616,24 cm^{-1} menunjukkan gugus α - β tak jenuh (C=O keton ulur terkonjugasi) yang diindikasikan sebagai produk monomer seperti yang terlihat pada hasil analisa menggunakan UV-Vis yang menunjukkan panjang gelombang pada 316,00 nm.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa katalis campuran MgO dan Ni/ γ - Al_2O_3 memiliki aktivitas terhadap pembentukan produk kondensasi pada suhu

100°C selama 6 jam dengan adanya pelarut air. Pada reaksi hidrogenasi dengan pelarut isopropanol pada suhu 120°C selama 7 jam belum didapatkan produk hidrogenasi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Sadaba, I., Ojeda, M., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., and M. L. Ganades, 2010, Catalytic and Structural Properties of Co-Mg-Zr Mixed Oxides for Furfural Valorization Via Aqueous Aldol Condensation with Acetone, *Applied Catalysis B : Environmental*, No. 101, 638-648.
2. Dutta, S., Sudipta De., Saha, B and Alam, Md. I, 2012, Advanced in Conversion of Hemicellulosic Biomass to Furfural and Upgrading to Biofuels, *Catalysis Science & Technology*, Vol.2, 2025-2036.
3. Barrett, C.J., J.N. Chheda., G.W. Huber and J.A. Dumesic, 2006, Single-Reactor Process for Sequential Aldol-Condensation and Hydrogenation of Biomass-Derived Compound in Water, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 66, 111-118.
4. Nurliana, L., 2010, *Sintesis Artemeter dengan Katalis Bifungsional dalam Satu Sistem Reaksi dan Uji Aktivitas Antikanker pada Artemeter terhadap Sel Leukimia L1210*, Tesis, Program Studi Ilmu Kefarmasian, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok.
5. Ponminiessary, R., 2010, *Studies on the Preparation of Supported Nickel Catalysts Using Bis(Ethylendiamine) Nickel (II) Complexes as Precursors*, Ph.D Thesis, Department of Applied Chemistry Cochin University of Science and Technology.
6. Wibowo, W., Sunardi., dan Yulia, I., 2007, Studi Reaksi Konversi Katalisis 2-Propanol Menggunakan Katalis dan Pendukung Katalis γ -Al₂O₃, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, Vol.2, 56-61.
7. Xu, Yang., Huali Long, Qiang Wei, Xiaoqing Zhang, Shuyong Shang, Xiaoyan Dai and Yongxiang Yin, 2013, Study of Stability of Ni/MgO/ γ -Al₂O₃ Catalyst Prepared by Plasma for CO₂ Reforming of CH₄, *Catalysis Today*, Vol. 211, 114-119.
8. Escobar-Alarcón, L, Klimova, T, Escobar-Aguilar, J, Romero, S, Morales-Ramírez, C, Solís-Casados, D., 2013, Preparation and Characterization of Al₂O₃-MgO Catalytic Supports Modified with Lithium, *Fuel*, Vol. 110, 278-285.
9. Li, G., Hu, L., Hill, J.M., 2006, Comparison of Reducibility & Stability of Al₂O₃ supported Ni Catalysts Prepared by Impregnation & Co-precipitation, *General*, Vol. 301, 16-24.